DIE

SOGENANNTE OENANTHSÄURE

UND DAS

OENANTHSAURE AETHYLOXYD.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG

DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

IN GÖTTINGEN

VON

A. FISCHER

AUS BRESLAU.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

GÖTTINGEN.

DRUCK VON GEBRÜDER HOFER.

1860.

Herrn Geheimen Hofrath

Professor Dr. **R. Fresenius**

widmet diese Zeilen

aus Hochachtung und Dankbarkeit

der Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0112

Die Versuche, deren Resultate in vorliegender Abhandlung enthalten sind, wurden von mir im Laboratorium des Herrn Geh. Hofrath Prof. Dr. Fresenius zu Wiesbaden auf Anregung des Herrn Dr. Neubauer ausgeführt, dessen Güte ich das seltene und werthvolle Material zu meiner Arbeit verdanke. Ich ergreife diese Gelegenheit, meinem hochgeehrten Lehrer, Herrn Professor Fresenius sowie Herrn Dr. Neubauer für ihre freundliche Unterstützung durch Rath und That meinen innigsten Dank auszusprechen.

Die sogenannte Oenanthsäure und das oenanthsaure Aethyloxyd.

Im Jahre 1836 entdeckten Liebig und Pelouze [1]) eine neue Aetherart, die sie aus dem Weinfuselöl darstellten und Oenanthäther nannten. Dieser Aether war eine Verbindung von Aethyloxyd mit einer eigenthümlichen Säure, welche beide Chemiker auch im unverbundenen Zustande im Weinfuselöl antrafen. Sie leiteten den Namen der Säure nach ihrem Vorkommen im Weine von οἶνος (Wein) und ἄνθος (Blume) her; der Oenanthäther verleiht jedoch dem Weine nicht das, was man gewöhnlich die Blume oder das Bouquet nennt, sondern vielmehr den allen Weinen eigenthümlichen Geruch, welcher sich noch lange in einem Gefässe, welches Wein enthalten hat, bemerkbar macht. Dieser Aether, welcher im Weine in sehr geringer Menge, zu $^1/_{40\cdot000}$

1) Annal. der Chem. und Pharm. 19. S. 241.

enthalten ist, wurde von Mulder [1]) später auch im Fuselöle des Kornbranntweins zugleich mit Oenanthsäure, Margarinsäure und einem Oele, welches dieser Chemiker mit dem Namen oleum siticum bezeichnete, aufgefunden. Nach Mulder's Angaben enthalten 1 Million Theile Kornbranntwein 30 Theile Oenanthsäure, 9 Theile Oenanthäther und 5 Theile Kornöl. Berzelius nannte die Oenanthsäure in Folge ihres Vorkommens im Getreidebranntwein: Sitinsäure von σίτος (Getreide). Wöhler hat wahrscheinlich gemacht, dass in den Quittenschalen gleichfalls Oenanthäther enthalten sei. Nach Laurent soll sich Oenanthsäure bilden, wenn Salpetersäure bei gelinder Wärme auf Oelsäure einwirkt, doch behauptete später Bromeis, dass der von Laurent erhaltene Aether ein Gemisch von oenanthylsaurem Aethyloxyd mit Aether gewesen sei. Nimmt man die von Liebig und Pelouze für die wasserfreie Oenanthsäure aufgestellte Formel $C_{14}\ H_{13}\ O_2$ als richtig an, so enthielte diese Säure das Radical: $C_{14}\ H_{13}$, das der Oenanthylsäure, und sie würde dann oenanthylige Säure genannt werden müssen. Im Folgenden soll jedoch der zuerst gegebene Name Oenanthsäure vorläufig beibehalten werden.

Nachdem Mulder die Oenanthsäure, sowie den

---

1) Poggend. Annal. 41 S. 528. Annal. der Chem. und Pharm. 45. S. 70.

Oenanthäther untersucht, und die Beobachtungen von Liebig und Pelouze bestätigt hatte, stellte Delffs [1]) die Behauptung auf, dass der Oenanthsäure die Formel C_{18} H_{17} O_3, HO, ihrem Aether die: C_{22} H_{22} O_4 zukäme, dieselbe somit mit der Pelargonsäure identisch sei. Er fand bei der Analyse des Oenanthäthers dieselbeu Zahlen wie Liebig und Pelouze, jedoch eine andere Dampfdichte. Liebig und Pelouze berechneten die Dampfdichte zu 10,508, (sie fanden 10,4769), welches einer Condensation des Dampfes auf 2 Volumina entspricht (nach dem neueren Ausdehnungscoefficienten der Gase erhält man die Zahl 9,8); Delffs fand die Dampfdichte = 7,04 bei 270°, seine Formel C_{22} H_{22} O_4 würde die Zahl 6,45 verlangen. Das spec. Gewicht des Oenanthäthers fanden Liebig und Pelouze = 0,862, Delffs = 0,8725 bei 15,5° (das des Pelargonäthers Cahours = 0,86), den Siedepunkt Liebig und Pelouze bei 225—230°C, Delffs bei 224°C. (Cahours des Pelargonäthers bei 216—218°C). Das Baryt- und Silbersalz der Oenanthsäure fand Delffs aus 1 Atom Basis und 1 Atom Säure bestehend, der procentischen Zusammensetzung der pelargonsauren Salze entsprechend, während Liebig und Pelouze, sowie Mulder keine Salze von constanter Zusammensetzung erhalten konnten.

---

1) Poggend. Annal. 84. S. 505.

	berechnet		Delffs	
Pelargons.	$C_{18}H_{17}O_4$ = 66,22	Oenanths.	66,16	66,11
Baryt	BaO = 33,78	Baryt	33,84	33,89
	100,00		100,00	100,00

	berechnet	Delffs		
	C_{18} = 40,75	41,0	—	—
	H_{17} = 6,42	6,5	—	—
	O_4 = 12,08	12,0	—	—
	Ag. = 40,75	40,5	40,4	39,4
Pelargons. Silberoxyd	100,00	100,0		

Ein Punkt blieb in Delffs Arbeit unerledigt. Nach Liebig und Pelouze zersetzt sich nämlich das Oenanthsäurehydrat bei der Destillation theilweise in wasserfreie Säure und Wasser, während das Pelargonsäurehydrat nach Cahours bei 260° C ohne Zersetzung überdestillirt.

Die verschiedenen Resultate, welche die oben genannten Chemiker erhalten haben, führten zu der Vermuthung, dass sie mit verschiedenen Substanzen gearbeitet haben, oder dass die als Oenanthsäure beschriebene Säure ein Gemenge von mehreren Säuren sein könnte.

Nach Mulder giebt es ausserdem ein Bihydrat der Oenanthsäure, auch soll dieselbe bei wiederholter Destillation in eine Säure sich umsetzen, welche dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Atomgewicht wie die Margarinsäure haben soll. Er hält

desshalb die von Kolbe [1]) im Fuselöl des Getreidebranntweins aufgefundene Margarinsäure für ein Zersetzungsprodukt der Oenanthsäure und erklärt sich die variable Zusammensetzung der oenanthsauren Salze und den grösseren Wasserstoffgehalt der destillirten Säure, welchen sowohl er als Liebig und Pelouze gefunden haben, aus dieser nach seinen Angaben leicht eintretenden Umsetzung.

Die Constitution der Oenanthsäure und ihrer Verbindungen blieb demnach bis jetzt fraglich und es sollte das Ziel dieser Arbeit sein, dieselbe zu ermitteln und festzustellen.

Das Weinfuselöl, welches den Oenanthäther in ziemlicher Menge enthält, wird aus der Weinhefe dargestellt, indem man diese mit Wasser versetzt einer vorsichtigen Destillation unterwirft; man destillirt gewöhnlich mit Wasserdampf, um ein Anbrennen der Masse zu verhüten. Man erhält hierdurch den sogenannten Weinhefenbranntwein von ungefähr 30% Alkoholgehalt; dieser wird nochmals rectificirt, und gegen Ende der Destillation geht dann das Weinfuselöl über. Das rohe Weinfuselöl, welches mir durch die Güte des Herrn Dr. Neubauer zur Disposition stand, war aus der Fabrik des Herrn Lichtenberger zu Hambach bei Neustadt a. d. Hardt. Es war eine klare, durch Kupferoxyd grün gefärbte

1) Annal. der Chem. und Pharm. 41. S. 53.

Flüssigkeit von scharfem Geschmack und betäubendem Geruch. Der Destillation unterworfen, begann es bei 220° zu sieden; die Temperatur stieg bis 246°, blieb einige Zeit constant und erhöhte sich später bis 312°, bei welchem Punkte die Destillation unterbrochen wurde. Es ging eine unangenehm riechende Flüssigkeit über, welche aus Oenanthäther und Oenanthsäure bestand, und die nach einiger Zeit einen angenehmen, an Wein erinnernden Geruch annahm. Als Rückstand in der Retorte blieb ein beim Erkalten erstarrendes Fett, welches von ausgeschiedenem Kupferoxyd gefärbt war. Das Destillat wurde mit einer Lösung von kohlensaurem Natron wiederholt geschüttelt, um beigemengte Säure zu entfernen. Aus der trüben Mischung schied sich der Oenanthäther beim Kochen klar auf der Oberfläche ab; er wurde abgehoben, durch Digeriren mit geschmolzenem Chlorcalcium von anhängendem Wasser befreit und, da derselbe grünlich gelb gefärbt war, einer nochmaligen Destillation unterworfen. Da der Oenanthäther sich bei höherer Temperatur gelb färbt, was auf eine theilweise Zersetzung hindeutet, so wurde die Destillation in einem Strome von reinem und trocknem Wasserstoffgas vorgenommen und auf diese Weise ein ungefärbtes Produkt erhalten. Bei 230°C begannen die ersten Tropfen überzugehen, bei 246°C blieb die Temperatur kurze Zeit constant; es wurde die Vorlage gewechselt und das, was bis 254°C

überging, besonders aufgefangen. Den letzten Theil des Aethers, fast die Hälfte, erhielt ich bei 254° — 308°; dieser war schwach gelblich gefärbt und von unangenehmen Geruche. Als Rückstand blieb eine kleine Menge einer braunen, übelriechenden Flüssigkeit.

Die Analyse des zwischen 246—254° übergegangenen Destillats gab folgende Resultate:

0,2224 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,5955 Grm. CO_2 und 0,258 Grm. HO.

Dies entspricht einer prozentischen Zusammensetzung von:

C = 73,14
H = 12,88
O = 13,98
100,00

Diese Analyse differirt mit allen vorhandenen bedeutend, der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt ist so gross, dass man eine Aethylverbindung kaum annehmen kann; es dürfte etwa eine Amylverbindung vorhanden gewesen sein.

Die Analyse des zwischen 230° und 246° übergegangenen Destillates gab folgende Resultate:

I. 0,2098 Grm. gaben 0,541 Grm. CO_2 und 0,2237 Grm. HO.

II. 0,2655 Grm. gaben 0,6906 Grm. CO_2 und 0,2826 Grm. HO

III. 0,3227 Grm. gaben 0,3418 Grm. HO.

Dies entspricht:

	I.	II.	III.
C =	70,39	70,93	—
H =	11,84	11,86	11,77
O =	17,77	17,21	—
	100,00	100,00	

Von dem zu den Analysen II. und III. verwendeten Aether waren wenige Tropfen, welche möglicherweise Alkohol enthalten konnten, abdestillirt worden.

Diese Resultate sind im Wesentlichen übereinstimmend mit denen von Liebig und Delffs, wenn man erstere nach dem neuern Kohlenstoffaequivalent umrechnet und entsprechen einer Formel von C_{22} H_{22} O_4.

	gefunden				
	Pelouze und Liebig			Delffs	
C =	70,6	71,5	71,0	70,6	70,5
H =	11,8	11,9	12,1	11,8	11,8
O =	17,6	16,6	16,9	17,6	17,6
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

berechnet	
C_{18} = 72,0	C_{22} = 71,0
H_{18} = 12,0	H_{22} = 11,8
O_3 = 16,0	O_4 = 17,2
100,0	100,0

Der auf diese Weise erhaltene Oenanthäther ist eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Geruch und scharfem Geschmack. Er siedet bei 225° bei 761 MM. Barometerstand; der Siedepunkt stieg jedoch langsam auf 228°, während der Aether sich gelblich färbte. Er brennt mit röthlich gelber Flamme, löst sich nicht im Wasser, leicht im Weingeist und Aether. Der Oenanthäther zerlegt sich leicht durch Einwirkung von Alkalien in Oenanthsäure und Alkohol, ebenso durch Barythydrat, wobei der oenanthsaure Baryt sich in zusammengeballten Klumpen abscheidet.

Da die bei verschiedenen Temperaturen übergegangenen Portionen des rohen Oenanthäthers eine so verschiedene prozentische Zusammensetzung hatten und sich sogar durch den Geruch von einander deutlich unterschieden, so lag die Vermuthung nahe, dass das Weinfuselöl verschiedene Aetherarten enthalte. Es ist nicht wohl anzunehmen, dass bei der Gährung des Weines nur eine einzige fette Säure auftreten sollte, und Delffs vermuthete schon, dass in dem Weinfuselöl Caprinäther enthalten sei. Wenngleich die erhaltenen analytischen Resultate des ersten Destillats mit den von Liebig und Delffs erhaltenen im Ganzen übereinstimmen, so konnte ich doch der Reinheit des vorliegenden Produktes wenig Zutrauen schenken, konnte auch nicht hoffen, den Oenanthäther durch fractionirte Destillation rein zu erhalten, da ich bei derselben keine längere Zeit

constant bleibende Temperatur beobachten konnte. Eher durfte ich hoffen, eine Trennung der im Weinfuselöl enthaltenen, fetten Säuren bewerkstelligen zu können, besonders, da mir von diesem Säuregemisch grosse Mengen zur Disposition standen. Die unreine Säure war ebenfalls aus der Fabrik des Herrn Lichtenberger; sie war durch Zerlegung des durch mehrmalige Destillation gereinigten Oenanthäthers durch Aetzbaryt und Zersetzung des erhaltenen Barytsalzes gewonnen worden. Sie war eine schwach gelb gefärbte schmierige Masse, die durch wiederholtes Waschen mit heissem Wasser möglichst gereinigt wurde.

Die Trennung der fetten Säuren wurde nach der zuerst von Heintz angewendeten Methode der partiellen Fällung versucht. Diese Methode gründet sich bekanntlich darauf, dass wenn ein Säuregemisch mit einer Basis, mit welcher ein unlösliches Salz entsteht, nur zum Theil gesättigt wird, die Säure mit dem höchsten Atomgewicht sich zuerst mit der Basis vereinigt.

Man erhält so, wenn man die Fällung fortsetzt, verschiedene Niederschläge, welche, oder die aus ihnen abgeschiedenen Säuren, man auf ihre Eigenschaften zu untersuchen hat, um das Vorhandensein verschiedenen Säuren erkennen, oder diese von einander trennen zu können. Heintz wendete dieses Prinzip zuerst auf die nicht flüchtigen fetten Säuren

an und wählte als Unterscheidungsmittel deren Schmelzpunkt; da jedoch bei den salbenartigen, fetten Säuren die Erkennung desselben mit Schwierigkeiten verbunden ist, so wählte ich als Unterscheidungsmittel die Bestimmung des Mischungsgewichtes der Säuren aus den erhaltenen Niederschlägen. Als Fällungsmittel wurde der essigsaure Baryt gewählt, welcher mit der durch ein Alkali neutralisirten Säure in kaltem Wasser wenig lösliche Niederschläge gab. 30 Grm. des Säuregemisches wurden in Alkohol gelöst, mit Natron möglichst neutralisirt, und soviel einer concentrirten Lösung von essigsaurem Baryt zugesetzt, dass ungefähr ein Zehntel der Säure gebunden wurde. Durch vorläufige Annahme des von Delffs für die Oenanthsäure gefundenen Atomgewichts konnte die Menge des essigsauren Baryts annährend berechnet werden. Der entstandene weisse Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen, die Flüssigkeit von Neuem mit einer gleichen Menge des Fällungsmittels versetzt, und wurde so fortgefahren, bis kein Niederschlag mehr entstand. Ich erhielt auf diese Weise 9 Fällungen und aus dem Filtrat der 9ten Fällung beim Eindampfen Kristalle, welche ebenfalls untersucht wurden. Die Barytsalze wurden in kochendem Wasser gelöst, durch Umkristallisiren gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet. Bei 100°C. gaben sie sämmtlich kein Wasser ab. Die ersten Niederschläge waren in Wasser, selbst in siedendem sehr

schwer löslich, die letzteren bedeutend leichter. Der Baryt wurde in den erhaltenen Niederschlägen als schwefelsaurer Baryt bestimmt, nachdem die Salze durch Glühen in kohlensaure Salze verwandelt worden waren. Ich erhielt folgende Resultate:

I. 0,765 Grm. Barytsalz gaben 0,3255 Grm. BaO SO_3 entsprechend 31,76 % BaO.

II. 0,9205 Grm. gaben 0,448 Grm. BaO SO_3 entsprechend 31,97 % BaO.

III. 1,198 Grm. gaben 0,5765 Grm. BaO SO_3 entsprechend 31,61 % BaO,

IV. 0,792 Grm. gaben 0,382 Grm. BaO SO_3 entsprechend 31,68 % BaO.

V. 0,905 Grm. gaben 0,4365 Grm. BaO SO_3 entsprechend 31,68 % BaO.

VI. 0,6595 Grm. gaben 0,319 Grm. BaO SO_3 entsprechend 31,77 % BaO.

VII. 0,924 Grm. gaben 0,4965 Grm. BaO SO_3 entsprechend 35,29 % BaO.

VIII. 1,531 Grm. gaben 0,8395 Grm. BaO SO_3 entsprechend 36,02 % BaO.

IX. 0,595 Grm. gaben 0,3275 Grm. BaO SO_3 entsprechend 36,15 % BaO.

X. 1,478 Grm. gaben 0,821 Grm. BaO SO_3 entsprechend 36,49 % BaO.

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass die Säure ein Gemenge von zwei verschiedenen Säuren ist. Keins von den Barytsalzen zeigte die Zusam-

mensetzung des von Delffs dargestellten oenanthsauren Baryts. Der pelargonsaure Baryt (BaO. C_{18} H_{17} O_3) enthält 33,95 % BaO (Delffs fand 33,89 und 33,84 %). Nach der von Liebig für die Oenanthsäure aufgestellten Formel würde der oenanthsaure Baryt (BaO, C_{14} H_{13} O_2) 40,5 % BaO enthalten müssen.

Aus I—VI berechnet sich das Mittel zu 31,73 % BaO, aus VIII—X = 36,22 % BaO. Die Fällung VII war offenbar ein Gemenge dieser beiden Salze. Diese Zusammensetzung der erhaltenen Barytsalze kommt der des caprinsauren und caprylsauren Baryts sehr nahe. Die Formel des caprinsauren Baryts verlangt 31,94 % BaO, die des caprylsauren 36,19 % BaO.

Die Trennung der beiden fetten Säuren geschah durch die Trennung ihrer Barytsalze. Man fällt die Säure zweimal durch essigsauren Baryt; der erste Niederschlag enthält dann das schwerlösliche, der zweite alles leichtlösliche Barytsalz. In dem Filtrat der zweiten Fällung hat man auf die fetten Säuren von niederem Atomgewicht zu prüfen.

Die ganze Menge der vorhandenen Säure wurde in Alkohol gelöst, mit Natron neutralisirt und soviel einer Lösung von essigsaurem Baryt hinzugesetzt, dass die grössere Hälfte der Säure ausgefällt wurde. Der Niederschlag wurde durch Coliren von der Flüssigkeit getrennt, öfters mit kaltem Wasser ausge-

waschen und zu der abgelaufenen Flüssigkeit so lange essigsaurer Baryt gesetzt als ein Niederschlag entstand, welcher gleichfalls durch Coliren getrennt wurde.

Der Niederschlag I. war schwerlösliches Barytsalz, dem nur sehr geringe Mengen von leichtlöslichem beigefügt sein konnten. Die chemisch reine Darstellung dieses Salzes ist wegen seiner sehr geringen Löslichkeit in Wasser eine äusserst zeitraubende Arbeit. Der Niederschlag wurde mit sehr vielem Wasser anhaltend gekocht, die Flüssigkeit kochend von dem Ungelösten durch Coliren getrennt und erkalten gelassen. Es scheidet sich hierbei das Barytsalz in zarten Flocken an den Wänden des Gefässes und auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Es wurde auf einem Filter gesammelt, die abgelaufene Flüssigkeit, welche sehr wenig Barytsalz gelöst enthielt, von Neuem mit dem ursprünglichen Niederschlage gekocht, und unter Ersetzung des verdampfenden Wassers wurde so fortgefahren, bis ich alles vorhandene Salz kristallisirt erhalten hatte, eine Arbeit, die mehrere Tage in Anspruch nahm.

Aus der Untersuchung des kristallisirten Barytsalzes, sowie der aus demselben abgeschiedenen Säure geht mit positiver Gewissheit hervor, dass dieses Salz: caprinsaurer Baryt war.

Caprinsäurehydrat $C_{20}\ H_{19}\ O_2 \left\{ \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\} O_2$

Die Caprinsäure und ihre Salze sind schon früher der Gegenstand der Untersuchung vieler Chemiker gewesen. Chevreuil und Lerch[1]) fanden dieselbe in der Butter, Iljenko und Laskowski im Käse, Fehling im Fuselöl des aus Runkelrübenmelasse gewonnenen Weingeistes, Johnson im Kartoffelfuselöl, Görgey[2]) im Cocusnussöl, Brendeke im menschlichen Fussschweisse nnd Wagner im Leberthran. Gerhardt und Cahours erhielten sie bei der Behandlung des Rautenöls mit Salpetersäure, Redtenbacher bei Einwirkung der Salpetersäure auf Oelsäure und bei der Destillation der Choloïdinsäure und Gottlieb, indem er die Oelsäure einer trocknen Destillation unterwarf. Nach Brendeke soll sich diese Säure auch bei der Fäulniss von Fibrin und Caseïn bilden. In allen diesen Fällen wurde nur eine sehr geringe Menge Caprinsäure gewonnen; Rowney[3]) stellte dieselbe in grösserer Menge aus dem Fuselöl der schottischen Brennereien dar, welches also in dieser Beziehung dem Weinfuselöl ähnlich ist. Rowney erhielt neben der

1) Annal. der Chem. nnd Pharm. 49. S. 212.

2) Annal. 66. S. 290.

3) Edinburgh philosophical transactions Vol. XX. part. 2. Annal. d. Ch. u. Ph. 79. S. 236.

Caprinsäure noch eine kleine Menge einer öligen Säure, welche er später als Caprylsäure erkannte. Mulder [1]) hat bei seinen Untersuchungen über das Getreidefuselöl jedenfalls ein Gemenge dieser beiden Säuren als Oenanthsäure beschrieben.

Das Caprinsäurehydrat wurde aus dem caprinsauren Baryt dargestellt. Derselbe wurde in der Wärme durch Salzsäure zersetzt, wobei sich die Caprinsäure als schwach gelblich gefärbte, ölige Schicht auf der Oberfläche abscheidet. Diese wurde abgenommen, öfters mit warmem Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst, und die Lösung von geringen Mengen unzersetzten Barytsalzes abfiltrirt. Bei Zusatz von vielem Wasser zu der alkoholischen Lösung schied sich die Caprinsäure nach einiger Zeit kristallinisch, in feinen Nadeln aus, welche über Schwefelsäure getrocknet wurden. Die auf diese Weise erhaltene Caprinsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, kristallinisch, farblos, im geschmolzenen Zustande schwach gelblich gefärbt. In kaltem Wasser ist sie unlöslich; sie löst sich in siedendem Wasser in sehr geringer Menge, leicht in Alkohol, Aether und Alkalien. Beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung, oder wenn man diese mit Wasser vermischt einige Zeit stehen lässt, kristallisirt sie in Nadeln. Sie hat im starren Zustande einen schwa-

1) Poggend. Annal. 41. S. 528.

chen Schweissgeruch, welcher beim Schmelzen deutlicher hervortritt. Sie schmilzt bei 29,5°C. also schon bei Berührung der Hand und erstarrt bei 28°C. Görgey fand den Schmelzpunkt bei 30°C., Rowney bei 27,2°C. Im geschmolzenen Zustande bei 37°C. hat sie ein spec. Gewicht von 0,930. Sie siedet bei 264°C, bei welcher Temperatur sie sich gelblich färbt und destillirt unzersetzt über, eine kleine Menge eines braunen Rückstandes hinterlassend. Die Verbrennung des Caprinsäurehydrats bietet Schwierigkeiten dar, weil diese Substanz gleichsam auf der Grenze zwischen den flüssigen und festen Körpern zu stehen scheint. Sie gelang am besten mit chromsaurem Bleioxyd und saurem chromsaurem Kali, während die Verbrennungsröhre bis zur Hälfte mit grobem Kupferoxyd dicht angefüllt wurde. Ich erhielt folgende Resultate:

I. 0,323 Grm. Caprinsäurehydrat gaben 0,824 Grm. CO_2 und 0,3405 Grm. HO.

II. 0,310 Grm. gaben 0,7905 Grm. CO_2 und 0,3295 Grm. HO,

Dies entspricht einer prozentrischen Zusammenstellung von:

		gefunden	
	berechnet	I.	II.
C_{20} = 120	69,76	69,57	69,54
H_{20} = 20	11,62	11,71	11,80
O_4 = 32	18,62	18,72	18,66
172	100,00	100,00	100,00

Caprinsaurer Baryt $C_{20}\ H_{19}\ O_2 \left\{ \begin{matrix} \\ Ba \end{matrix} \right\} O_2$

Der caprinsaure Baryt wird erhalten, indem man Caprinsäurehydrat mit einer Lösung von Aetzbaryt kocht oder als Niederschlag, wenn man zu der durch ein Alkali neutralisirten alkoholischen Lösung der Säure essigsauren Baryt oder Chlorbaryum hinzufügt. Er ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem schwerlöslich, so dass er beim Erkalten der Lösung fast vollständig sich abscheidet. Er kristallisirt in blendend weissen, sich talkartig anfühlenden, fettglänzenden sehr lockeren und leichten Blättchen. Er ist geruch- und geschmacklos; im trockenen Zustande wird er von Wasser nicht benetzt, muss desshalb, wenn man ihn in Lösung bringen will, vorher mit Alkohol befeuchtet werden. In kochendem Wasser backt er zusammen und bildet schmierige Klumpen, welche nur äusserst schwierig gelöst werden.

Das Barytsalz wurde zur Analyse wiederholt umkristallisirt und bei 100° getrocknet; es gab bei dieser Temperatur kein Wasser ab. Die Verbrennung geschah mit chromsaurem Bleioxyd und saurem chromsaurem Kali.

I. 0,3525 Grm. caprinsaurer Baryt gaben 0,145 Grm. $BaO\ CO_2$.

II. 0,553 Grm. caprinsaurer Baryt gaben 0,2285 Grm. $BaO\ CO_2$.

I. 0,3405 Grm. gaben 0,6275 Grm. CO_2 und 0,2485 Grm. HO.

II. 0,353 Grm. gaben 0,6475 Grm, CO_2 und 0,249 Grm. HO.

Daraus berechnet sich folgende prozentische Zusammensetzung:

		berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C_{20}	= 120	= 50,085	50,26	50,02
H_{19}	= 19	= 7,932	8,12	7,83
O_3	= 24	= 10,017	9,67	10,07
BaO	= 76,59	= 31,966	31,95	32,08
	239,59	100,000	100,00	100,00

Caprinsaurer Kalk $C_{20}\ H_{19}\ O_2 \left\{ \begin{matrix} \\ Ca \end{matrix} \right\} O_2$

Der caprinsaure Kalk wird als Niederschlag erhalten, wenn man zu einer durch ein Alkali neutralisirten Lösung des Caprinsäurehydrats eine Lösung von Chlorcalcium setzt. Der caprinsaure Kalk löst sich in kochendem Wasser leichter als das Barytsalz. In seiner Krystallform, seinem Aussehen und seinen Eigenschaften gleicht er dem caprinsauren Baryt.

I. 0,4008 Grm. caprinsaurer Kalk gaben 0,0588 Grm. CaO.

II. 0,3645 Grm. gaben 0,0538 Grm- CaO.

Dies entspricht:

		berechnet	gefunden I.	gefunden II.
CaO	= 28 =	14,66	14,58	14,75
C_{20} H_{19} O_3	= 163 =	85,34	85,42	85,25
	191	100,00	100,00	100,00

Caprinsaures Aethyloxyd $\left.\begin{matrix} C_{20}\ H_{19}\ C_2 \\ C_4\ H_5 \end{matrix}\right\} O_2$

Das caprinsaure Aethyloxyd wurde von Rowney dargestellt, doch unvollständig beschrieben. Man erhält diesen Aether, wenn man in eine alkoholische Lösung des Caprinsäurehydrats trocknes Salzsäuregas einleitet. Der Aether scheidet sich hierbei, vollständiger auf Zusatz von Wasser, auf der Oberfläche ab. Er wurde abgenommen, mit Wasser gewaschen, mit kohlensaurem Natron geschüttelt, um die unverbundene Säure zu entfernen, über geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Er begann bei 243° C. überzugehen; die Temperatur stieg fortwährend und als Rückstand in der Retorte blieb eine kleine Menge einer äusserst übelriechenden, braunen Flüssigkeit.

Der auf diese Weise erhaltene Caprinäther ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, obstartigem Geruche. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sein spec. Gewicht wurde ganz übereinstimmend mit Rowney = 0,862

gefunden. Er siedet bei 243°—245° C. und färbt sich in höherer Temperatur gelblich.

Die Analyse des caprinsauren Aethyloxyds gab folgende Resultate:

I. 0,146 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,385 Grm. CO_2 und 0,162 Gr. HO.

II. 0,1215 Grm. gaben 0,321 Grm. CO_2 und 0,136 Grm. HO.

Dies entspricht einer prozentischen Zusammensetzung von:

				gefunden	
			berechnet	I.	II.
C_{24}	= 144	=	72,0	71,91	72,05
H_{24}	= 24	=	12,0	12,28	12,43
O_4	= 32	=	16,0	15,81	15,52
	200		100,0	100,00	100,00

Die Bestimmung der Dampfdichte des caprinsauren Aethyloxyds wurde nicht ausgeführt, da dieselbe wegen der Zersetzung, welcher dieser Aether in höherer Temperatur erleidet, zu hoch ausfallen muss.

Der bei der 2. Fällung erhaltene Niederschlag, sowie die beim Eindampfen des Filtrats gewonnenen Kristalle enthielten neben caprinsaurem Baryt noch

ein leichter lösliches Barytsalz. Die Salzmasse wurde in kochendem Wasser gelöst und die Lösung erkalten gelassen, wobei der vorhandene caprinsaure Baryt grösstentheils und bei weiterem Eindampfen vollständig herausfiel. Durch wiederholtes Umkristallisiren des beim ferneren Eindampfen der Flüssigkeit erhaltenen Salzes stellte ich ein Barytsalz dar, welches, wie die weitere Untersuchung darlegen wird: caprylsaurer Baryt war.

Caprylsäurehydrat $\left.\begin{matrix} C_{16}\ H_{15}\ O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

Die Caprylsäure hat, was ihr Vorkommen und ihre Bildung anlangt, grosse Aehnlichkeit mit der Caprinsäure. Sie ist ebenso wie jene in der Kuhbutter, im Limburger Käse, im menschlichen Schweisse, im Getreidefuselöl, im Fuselöl des Reis- und Maisspiritus (Wetherall), im Cocosnussöl (Fehling[1]) und im Runkelrübenfuselöl vorhanden. Nach Müller und Hesse soll die Caprylsäure bei der Fäulniss der Hefe auftreten. Sie entsteht neben der Caprinsäure bei der trocknen Destillation der Oelsäure oder oleïnhaltiger Fette (Gottlieb), sowie bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Rautenöl (Cahours), Oelsäure, Choloïdinsäure (Redtenbacher) oder auf Rüböl (Schneider).

Das Caprylsäurehydrat wurde aus dem capryl-

1) Annal. 53. S. 402.

sauren Baryt dargestellt. Derselbe wurde durch Salzsäure zersetzt, die sich abscheidende Caprylsäure mit Wasser gewaschen, über geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und destillirt. Man erhält auf diese Weise ein farbloses Destillat, während als Rückstand in der Retorte eine braune, klare Flüssigkeit bleibt. Die Caprylsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, von saurem Geschmack und unangenehmem Schweissgeruch, der besonders beim Erwärmen hervortritt. Ihre Dämpfe reizen stark die Augen und Schleimhäute. Sie löst sich wenig in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Sie hat ein spec. Gewicht von 0,901 bei 18° ; bei + 9° C. erstarrt sie und fängt bei + 13° C. an zu schmelzen. Parrot fand den Erstarrungspunkt bei — 3° C., den Schmelzpunkt bei + 5° C., Fehling letzteren bei + 14—15° C.

Die Analyse des Caprylsäurehydrats gab folgendes Resultat:

0,2922 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,7145 Grm. CO_2 und 0,299 Grm. HO.

Dies entspricht einer procentischen Zusammensetzung von:

			berechnet	gefunden
C_{16}	= 96	=	66,66	66,69
H_{16}	= 16	=	11,11	11,36
O_4	= 32	=	22,23	21,95
	144		100,00	100,00

Caprylsaurer Baryt $\left.\begin{matrix} C_{16} H_{15} O_2 \\ Ba \end{matrix}\right\} O_2$

Der caprylsaure Baryt kristallisirt beim Eindampfen seiner Lösung in fettglänzenden Blättchen ähnlich dem caprinsauren Baryt, beim freiwilligen Verdunsten derselben in mohngrossen, weissen Körnern, welche ein kalkartiges Ansehen haben. Er ist äusserst voluminös und fühlt sich talkartig an. In Wasser ist er leichter löslich als der caprinsaure Baryt, in Alkohol und Aether unlöslich. Bei 100° giebt er kein Wasser ab.

Die Analyse des caprylsauren Baryts gab folgende Resultate:

I. 0,565 Grm. gaben 0,2635 Grm. BaO CO_2

II. 0,5765 Grm. gaben 0,268 Grm. BaO CO_2

I. 0,3435 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd und saurem chromsaurem Kali verbrannt gaben 0,569 Grm. CO_2 und 0,221 Grm. HO.

II. 0,2772 Grm. gaben 0,462 Grm. CO_2 und 0,189 Grm. HO.

Dies entspricht einer prozentischen Zusammensetzung von

		berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C_{16} = 96	=	45,370	45,17	45,45
H_{15} = 15	=	7,089	7,15	7,21
O_3 = 24	=	11,344	11,46	11,23
BaO = 76,59	=	36,197	36,22	36,11
211,59		100,000	100,00	100,00

Die Mutterlauge, aus welcher der caprylsaure Baryt herauskristallisirt war, enthielt neben überschüssig zugesetztem essigsauren Baryt essigsaures Natron und möglicherweise ein Salz einer der Reihe der fetten Säuren angehörigen Säure von niederem Atomgewicht. Nachdem der Baryt durch Schwefelsäure entfernt worden war, wurde die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron gesättigt und bis zur Kristallisation eingedampft, wobei schwefelsaures Natron und eine Menge essigsaures Natron herauskristallisirte, welche entfernt wurden. Die erhaltene Mutterlauge wurde mit Schwefelsäure versetzt und sämmtliche flüchtige Säuren abdestillirt. Das Destillat, welches viel Essigsäure enthielt, wurde zu zwei Drittel mit kohlensaurem Natron gesättigt und wiederum destillirt. Diese Operation musste drei Mal wiederholt werden, bis die übergegangene sauer reagirende Flüssigkeit nicht mehr nach Essigsäure roch. Diese, mit Barythydrat gesättigt und eingedampft gab eine kleine Menge eines Barytsalzes, welches beim Zersetzen mit Schwefelsäure neben dem charakteristischem Schweissgeruch der Caprylsäure einen an Buttersäure stark erinnernden Geruch wahrnehmen liess. Die Menge des erhaltenen Barytsalzes war jedoch zu gering, um zu weiteren Versuchen auszureichen.

Ich glaube, in vorliegender Arbeit Folgendes nachgewiesen zu haben:

Die unter dem Namen Oenanthsäure von Liebig und Mulder beschriebene, von Delffs für identisch mit der Pelargonsäure erachtete, in dem Weinfuselöl enthaltene Säure ist ein Gemisch von Caprinsäure und Caprylsäure, von denen erstere in überwiegender Menge vorhanden ist.

Das Weinfuselöl ist im Wesentlichen ein Gemenge von caprinsaurem und caprylsaurem Aethyloxyd, freier Caprinsäure und Caprylsäure.

Das caprinsure und caprylsaure Aethyloxyd sind demnach diejenigen Substanzen, welche hauptsächlich dem Weine seinen eigenthümlichen Geruch verleihen.